Die

Atomgewichtsbestimmung

des Kobalts.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VORGELEGT VON

HERMANN THIELE.

Eingereicht den 15. Dezember 1894.

BASEL
Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.
1895

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0041

Die

Atomgewichtsbestimmung

des Kobalts.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HERMANN THIELE.

Eingereicht den 15. Dezember 1894.

BASEL
Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.
1895

Die eigenthümliche Stellung des Nickels und Kobalts in der periodischen Reihe hat seit langer Zeit Anlass zu ausführlichen Discussionen über die Atomgewichte der beiden Körper gegeben. Krüss hat sogar den elementaren Charakter der beiden Körper in Frage gestellt. Diese Ansicht ist durch die beiden Arbeiten von «Krüss und Schmitt»[1]) für das Nickel und von «Remmler»[2]) für das Kobalt gestützt worden.

Letztere Arbeit bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende.

Remmler hatte das (durch Fällen von Kobaltchlorür [unter Zusatz von Brom] durch Kalilauge erhaltene) Kobalthydroxyd partiell durch Ammoniaklösungen verschiedener Concentration gelöst, aus den erhaltenen 25 Auszügen reines Kobalt dargestellt und dieses einzeln zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzt. Die einzelnen Fractionen ergaben verschiedene Atomgewichte.

Merkwürdiger Weise fällt oder steigt das Atomgewicht nicht stetig, sondern schwankt herauf und herunter.

Diese Thatsache ist von ihm in der Weise interpretirt worden, dass verschiedene Mengen eines unbekannten Elementes in den einzelnen Fractionen enthalten seien. Es hat dadurch die von Krüss ausgesprochene Behauptung der Existenz eines dritten, noch unbekannten Elements eine starke Stütze erhalten. Bestätigt sich Remmlers Beobach-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **2.** 234.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **2.** 221.

tung, so ist ohne Weiteres klar, dass alle frühern Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und Kobalts fehlerhaft sein müssen.

Die von Remmler benutzte Methode der Fractionirung hatte einerseits das Missliche, dass nur geringe Mengen Kobalt bei den einzelnen Fractionen erhalten wurden, und dass ferner diese geringen Mengen durch die angewandte grosse Menge des Extractionsmittels (10 Ltr. Ammoniaklösung gegenüber 1—2 gr. erhaltenen Co) voraussichtlich stark verunreinigt waren.

Der Verfasser dieses hat es darum für die theoretische Chemie für bedeutsam gehalten, zu untersuchen, ob die Remmler'schen Beobachtungen durch neue Versuche bestätigt werden können.

Aus den oben angeführten Gründen wurde in anderer, weiter unten angeführter Weise fractionirt. Auch die Methode der Reinigung wurde etwas abgeändert.

Darstellung der Fractionen.

3 Kilo Cobaltum chloratum (Gehe) wurden in einem Schwefelsäureballon in destillirtem Wasser gelöst und dann die mechanischen Unreinigkeiten durch Filtriren entfernt. Alsdann wurde das Kobalt mit einer Lösung von Kal. hydr. pur. des Handels gefällt. Die Fällung geschah in Fractionen und war die Lösung von Kalihydrat so berechnet, dass in 30 Fractionen Alles gefällt sein musste. Die Fällung wurde so ausgeführt, dass man in die durch einen heftigen Luftstrom in lebhafter Bewegung gehaltene Kobaltlösung die Kalilösung tropfenweis einfliessen liess, so dass eine Fällung 2—3 Stunden dauerte. Es war dadurch die Gewissheit gegeben, dass nicht durch ungenügende Mischung der Flüssigkeitsmassen eine ungenügende Fractionirung stattfand. Alsdann wurde der Inhalt des Schwefelsäureballons durch eine Filterpresse gegeben, die so construirt war, dass

die Kobaltlösung nur mit Papier, Porzellan und Gummi in Berührung kam. Der Niederschlag wurde noch mit einem Liter destillirten Wasser ausgewaschen und dieses Waschwasser zum Filtrat gegeben. Dann wurden noch ca. 20 Liter destillirtes Wasser nachgeschickt. Der Niederschlag wurde darauf in hohe Cylinder gethan, diese mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Niederschlag durch einen heftigen Luftstrom etwa eine halbe Stunde aufgerührt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgehebert und diese Operationen 5 mal wiederholt. Der durch ein gewöhnliches Filter abfiltrirte Niederschlag wurde bei ca. 100° getrocknet und so aufgehoben.

Diese umständlichen Operationen wurden für jede Fraction wiederholt. Wegen der unumgänglich nothwendigen Zeit für das Absetzen des Niederschlags hat das Fractioniren allein eine angestrengte Arbeit von mehreren Monaten in Anspruch genommen.

Es ist aber wohl auch unzweifelhaft, dass wenn eine Trennung eines etwa vorhandenen Elementes mit unbekannten Eigenschaften durch Fractionirung möglich ist, es durch die oben beschriebene Weise gelingen muss, dasselbe abzuscheiden oder in einzelnen Fractionen anzureichern.

Anstatt der theoretisch verlangten 30 Fractionen wurden infolge der unvermeidlichen Verluste und der Bildung basischer Salze nur 22 Fractionen erhalten.

Zunächst hat man versucht die einzelnen Fractionen nach der von Zimmermann durchgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die auch von Remmler benutzt wurde, auf das Verhältniss des Verbindungsgewichtes des Kobalts zu dem des Sauerstoffs, zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung, die später ausführlich beschrieben werden soll, erkannte ich, dass es mir vollständig unmöglich war, trotz der grössten Sorgfalt, derartig übereinstimmende Resultate zu erhalten, wie sie in der Remmler'schen Arbeit angegeben sind, so dass ich zu der Ueberzeugung gelangte, dass die Fehlergrenzen der Methode

viel grösser sind, als die Verschiedenheiten des Atomgewichts der einzelnen Remmler'schen Bestimmungen.

Es ist das der Grund gewesen, warum ich versucht habe, eine scharfe Methode der Atomgewichtsbestimmung für das Kobalt auszuarbeiten, und nachdem dies gelungen war, schliesslich ganz aufgegeben habe, die einzelnen Fractionen alle zu untersuchen, weil der Nachweis der möglichen Fehler der Remmler'schen Bestimmungen, die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen zum Mindesten arg erschüttert.

A. Atomgewichtsbestimmung nach der Oxydulmethode.

Gewinnung des reinen Metalls.

Jede Fraction wurde:

1) mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Befreiung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe;
2) 2 mal mit salpetrigsaurem Kali gefällt, zur vollständigen Trennung von Nickel;
3) mit Ammoniak gefällt zur Entfernung von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure;
4) 2 mal mit Schwefelammon gefällt, und mit Salzsäure ausgewaschen, um vollständige Trennung von den Alkalien zu erreichen und etwaige Spuren von Eisen, Zink (Mangan), zu entfernen;

das durch das Abrösten des Schwefels erhaltene Oxydaloxyd nach dem Reduciren

5) 3 mal mit Wasser ausgekocht, um (durch die Reduction etwa zugänglich gewordene) Spuren von Alkalien zu entfernen,

nach dem Lösen in Salpetersäure

6) durch Filtration von etwaigen Spuren Kieselsäure getrennt.

Detailbeschreibung der Gewinnung des reinen Metalls.

Von einer der erhaltenen Fractionen wurden 7—10 gr. abgewogen, dieselben in 10—15 cc. concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, das entstandene Chlor durch Kochen verjagt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, zumeist aus Kupfer bestehend, wurde abfiltrirt und in dem Filtrat der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt. Alsdann wurde das Kobalt mit salpetrigsauren Kali gefällt. Hierzu wurde zu der Lösung 20 cc. 50%ige Kaliumacetatlösung, dann 50 cc. concentrirte Essigsäure und 100 gr. salpetrigsaures Kali (in wenig Wasser gelöst und filtrirt) gegeben.

Die angeführten Verhältnisse wurden gewählt, um sicher alle freie Salzsäure zu binden, und um das Kobalt mit einem genügend grossen Ueberschusse an Nitrit aus stark saurer Lösung zu fällen.

Alles wurde alsdann mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Beim zweiten Male Fällen wurde der Niederschlag in 50 cc. concentrirter Salzsäure gelöst, 80 cc. (50 %ige) Kaliumacetatlösung und 30 cc. concentrirte Essigsäure hinzugegeben. Die Kaliumnitritmenge blieb natürlich dieselbe. Nach dem Digeriren wurde abfiltrirt, gründlich ausgewaschen (bis das Filtrat durch Schwefelammon nicht mehr gefärbt wurde) und der Niederschlag mit 50 cc. concentrirter Salzsäure aufgenommen, durch Kochen das Nitrit zerstört, 30 gr. Chlorammon zugegeben und mit Ammoniak in geringen Ueberschusse gefällt. Zu der in eine Platinschale filtrirten Lösung setzte man 20 cc. einer sehr concentrirten Schwefelammonlösung und wusch gut mit geringe Mengen Schwefelammon haltendem Wasser aus, bis ein durchgelaufener Tropfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr liess. Nach dem Lösen des Niederschlags in einer Porzellanschale, in Königswasser, wurde die Lösung zur Trockne gedampft, nach abermaligem Lösen

in Wasser der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt und nochmals mit Schwefelammon gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in die Platinschale zurückgegeben und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis keine Spur von Eisenreaction mehr zu bemerken war. Dann wurde der Niederschlag getrocknet und im Hempelschen Ofen der Schwefel abgeröstet, was ca. 10 Stunden in Anspruch nahm. Das gebildete Oxyduloxyd wurde im reinen Wasserstoffstrom reducirt. Nach der Reduction prüfte man in einem Theil des Metalls, nach dem Lösen in Salpetersäure mit Chlorbarium, ob der Schwefel vollständig abgeröstet worden sei; dies war immer der Fall. Das metallische Kobalt wurde in einer Platinschale dreimal mit frisch destillirtem Wasser ausgekocht, und nach dem Dekantiren in einer Platinschale in ganz wenig, sehr reiner Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit wenig frisch destillirtem Wasser aufgenommen und durch ein Filter mit 0,00007 gr. Asche mittelst eines Platintrichters in eine kleine Platinschale filtrirt, die Lösung eingedampft und das Nitrat vorsichtig zersetzt. Während des Eindampfens und Zersetzens war die Platinschale durch ein darüber gelegtes Platinblech vor Staub geschützt. Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde zur Analyse verwandt.

Der Versuch, das Kobalt electrolytisch abzuscheiden, wurde wieder aufgegeben, da das aus oxalsaurem Kobalt abgeschiedene Metall dem Aussehen nach nicht die genügende Garantie für Reinheit zu bieten schien, und ausserdem das oxalsaure Ammon nur schwierig absolut eisenfrei zu erhalten war. Auch das, aus ammoniakalischer Lösung, aus einem Ueberschuss von schwefelsaurem Ammon abgeschiedene Metall zeigte oft dunkel gefärbte Schlieren. Der Grund hierfür wurde erst viel später erkannt.

Das bei den Bestimmungen erhaltene Metall wurde wiederholt sorgfältig auf Verunreinigungen geprüft, ohne dass sich irgend welche Verunreinigung darin nachweisen liess.

Prüfung der Reagentien.

Kaliumnitrit: Dies wurde frei von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und frei von Calcium, Strontium und Baryum befunden. Die Abwesenheit dieser Körper ist bedeutungsvoll, weil nach Küntzel und O. L. Erdmann bei Gegenwart derselben salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk etc. gefällt wird. Dagegen waren geringe Mengen von Eisen darin nachzuweisen.

Kaliumacetat: Dies verhielt sich wie das Kaliumnitrit.

Chlorammonium: Das Chlorammon wurde aus sublimirtem Salmiak durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren gewonnen. Es liess beim Erhitzen auf dem Platinblech einen sehr geringen Rückstand. Die Reaction mit Rhodankalium war an der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Schwefelammonium: Dies war trotz aller Sorgfalt nicht ganz rein zu erhalten.

Die Analyse (Eindampfen von 100 cc.) ergab:

Rückstand unlöslich in Salzsäure	0,0009%
Rückstand löslich in Salzsäure .	0,0052%
Verlust	0,0004%
Gesammtrückstand	0,0065%

Salpetersäure: 60 cc. der reinen käuflichen Salpetersäure gaben einen Rückstand von 0,0013 gr. entsprechend: 0,0015%. Um diesen zu verringern, wurde die Säure (aus einem Glaskolben mit aufgeschliffenem Glashelm) durch ein Platinrohr destillirt. 140 gr. dieser gereinigten Salpetersäure liessen eingedampft 0,00041 gr. Rückstand, entsprechend: 0,0003%.

Destillirtes Wasser: Es zeigte sich, dass das im Laboratorium vorhandene destillirte Wasser den Anforderungen, die man mit Recht an dasselbe stellen muss, wenn es zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden soll, nicht genügte. Es wurde deshalb das Wasser der Dresdner Wasserleitung, welches, soweit seine Verwendung für häusliche und technische Zwecke in Frage kommt, als ein sehr reines angesehen werden muss, wie folgende Analyse lehrt:

In einem Liter sind enthalten:

Verdampfungsrückstand	0,1172
SO_3	0,0141
Cl	0,0081
N_2O_5	0,0069
N_2O_3	—
CO_2	0,0120
SiO_2	0,0116
CaO	0,0273
MgO	0,0081
NH_3	—
Org. Substanz	0,0012

CO_2 frei und halb gebunden 20,6 cc.

aus einem grossen Glasballon von ca. 50 Liter Inhalt theils über Natronlauge, theils über Schwefelsäure oder übermangansauren Kali destillirt. Das Rohr des Kühlers bestand aus bestem böhmischen, schwerschmelzbaren Glase von Kavalier in Böhmen. Die Versuche lehrten, dass trotz der grössten Sorgfalt, ja auch durch Fractioniren, es unmöglich war, wirklich chemisch reines Wasser herzustellen, indem entweder äusserst geringe Mengen von Salzsäure oder von Ammoniak mit Silbernitrat bezw. Nesslerschen Reagenz stets nachgewiesen werden konnten. Ebensowenig kam man zum Ziele mittelst eines eigens zu diesem Zwecke hergestellten verzinnten kupfernen Apparate mit zinnerner Kühlschlange. Schliesslich lehrte nach vielen vergeblichen Versuchen ein glücklicher Zufall, dass zu Zeiten die im Laboratorium befindliche Einrichtung zur Gewinnung des destillirten Wassers zu Atomgewichtsbestimmungen genügend reines Wasser gab.

Im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden dient ein grosser Dampfkessel von 13 m^2 Heizfläche zur Verdampfung des Wasserleitungswassers. Der Dampf geht durch lange und weite Eisenröhren in einen kupfernen verzinnten Hohlkörper von etwa $^1/_3$ m^3 Inhalt, wodurch er in vollständigster Weise von allen mitgerissenen

Wassertheilchen befreit wird, und wird hierauf in einen mit starkem Zinnmantel im Innern ausgekleideten Bleirohre condensirt und in einem grossen Schwefelsäureballon aus grünem Glase aufgefangen. Der Dampfkessel dient gleichzeitig zur Heizung des Gebäudes. Das in den umfangreichen Heizkörpern des Laboratoriums condensirte Wasser läuft zurück in ein grosses $2\,m^3$ fassendes eisernes Reservoir und wird mittelst Dampfpumpe oder Injectors zurück in den Dampfkessel getrieben. Es zeigte sich, dass, obgleich (wie oben erwähnt) das Wasser im Allgemeinen beim Verlassen des Destillationsapparates nicht als chemisch rein anzusehen ist, es doch zu Zeiten von so hohem Grade der Reinheit war, dass weder Silbernitrat noch Nesslersches Reagenz die geringste Spur von Verunreinigungen andeuteten.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung ist darin zu suchen, dass unter Anwendung des Injectors, der das condensirte Wasser immer wieder in den Kessel zurücktrieb, das Wasser sich in hohem Grade von selbst reinigte, indem es immer in dem Apparate circulirte, vorausgesetzt nur, dass man vermied, neue Verunreinigungen in den Kessel hineinzubringen.

Die oben beschriebene Einrichtung vor der Kühlschlange scheidet etwa mitgerissenes Wasser sicher ab, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass der Dampfstrom zum Condensationsapparat ganz schwach ist. Die Eisenmasse des Kessels und der Röhren bindet etwa frei werdende Salzsäure, die aus den im Leitungswasser vorkommenden Magnesiasalzen abgespaltet werden kann.

Nachdem man diese Erkenntniss erlangt hatte, wurde schliesslich in einfachster Weise ausserordentlich reines Wasser erhalten, indem man nur sorgfältig abwartete, bis die Destillationsvorrichtung reines Wasser gab. Es wurde dann eine Flasche von etwa 10 Liter Inhalt damit gefüllt und dasselbe nach Bedarf verwendet. Die Flasche war aus grünem Glase und war seit mehr als zehn Jahren im Laboratorium benutzt worden, sodass eine oberflächliche

Auslaugung [wie sie nach Kohlrausch und Heydweiller[1]) stattfindet], in hohem Grade erreicht sein müsste.

Bei den Versuchen, bei denen ein Rückstand des verdampfenden Wassers Fehler hervorrufen konnte, wurde frischdestillirtes Wasser oder wenigstens Wasser, das nur kurze Zeit aufgehoben worden war, verwandt.

Glasgefässe.

Im Allgemeinen wurde versucht, anstatt Glasgefässen solche von Platin anzuwenden. Wo die Verwendung von Platingefässen nicht angängig war, wurden, insoweit gereinigte Verbindungen in Frage kamen, Porzellanschalen der Kgl. Meissner Porzellanmanufactur oder Resistenz-Gläser von Köhler & Martini angewandt, bezw. wurden die aufzubewahrenden Lösungen schwach angesäuert.

Um zum Mindesten eine Controle über die erlangbare Genauigkeit zu haben, wurden die unvermeidlichen Fehler wenigstens annäherungsweise zu bestimmen gesucht.

Die Wage.

Die benutzte Wage war von Bekel in Hamburg construirt und gab bei der Prüfung folgende Resultate:

Constanz des Nullpunkts. Belastung: 10 gr.

Nullpunkt	d	$d^2 . 100$
10,51	± 0,00	+ 0,00
10,50	— 0,01	+ 0,01
10,53	+ 0,02	+ 0,04
10,55	+ 0,04	+ 0,16
10,57	+ 0,06	+ 0,36
10,50	— 0,01	+ 0,01
10,48	— 0,03	+ 0,09
10,49	— 0,02	+ 0,04
10,47	— 0,04	+ 0,16
10,47	— 0,04	+ 0,16
Mittel 10,51	[— 0,03]	$0{,}0103 = \Sigma d^2$.

d = Differenz zwischen Mittelwerth und Einzelbeobachtung.

[1]) Wiedemanns Annalen **53**. 209.

Daraus berechnet sich:

$$\text{Mittlerer Fehler der Ruhelage} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0{,}0103}{9}} = \pm 0{,}034$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler der Ruhelage} = \pm 0{,}023$$

n = Anzahl der Beobachtungen.

Empfindlichkeit.

1 mgr. gab eine Verschiebung des Nullpunkts um 4,55 Theilstriche. (Belastung: 10 gr.)

Es beträgt also der

$$\text{mittlere Wägefehler: } \pm \frac{0{,}034}{4{,}55} = \pm 0{,}008 \text{ mgr.}$$

$$\text{wahrscheinliche Wägefehler: } \pm \frac{0{,}023}{4{,}55} = \pm 0{,}005 \text{ mgr.}$$

Diese Zahlen lehren, dass die benutzte Wage eine ausserordentliche Constanz des Nullpunkts und genügende Empfindlichkeit besitzt und in jeder Beziehung den an sie zu stellenden Anforderungen voll entspricht.

Der Gewichtsatz.

Der eigens zu diesem Zwecke bei der Firma Verbeck in Dresden bestellte Gewichtsatz wurde *zweimal* nach derselben Methode: (Verschiebung des Nullpunktes bei Doppelwägung) auf seine Fehler untersucht und wurden hierbei folgende Resultate erhalten.

Verglichene Gewichtsstücke	Fehler in mgr. Mittel aus beiden Best.	Abweichung der einzeln. Wägung v. Mittel:
$100 = 50 + 20 + 10' + \ldots$	$+ - 0{,}991$	$\pm 0{,}014$
$50 = 20 + 10' + 10'' + \ldots$	$+ - 0{,}051$	$\pm 0{,}011$
$20 = 10' + 10''$	$+ + 0{,}153$	$\pm 0{,}017$
$10' = 10''$	$+ + 0{,}004$	$\pm 0{,}013$
$10' = 5 + 2 + 1' + \ldots$	$+ + 0{,}014$	$\pm 0{,}007$
$5 = 2 + 1' + 1'' + 1'''$	$+ - 0{,}002$	$\pm 0{,}007$
$2 = 1' + 1''$	$+ + 0{,}017$	$\pm 0{,}001$
$1' = 1''$	$+ + 0{,}016$	$\pm 0{,}004$
$1' = 1'''$	$+ + 0{,}003$	$\pm 0{,}005$
$1' = 0{,}5 + 0{,}2 + \ldots$	$+ - 0{,}026$	$\pm 0{,}008$
$0{,}5 = 0{,}2 + 01' + \ldots$	$+ + 0{,}011$	$\pm 0{,}005$
$0{,}2 = 0{,}1' + 0{,}1''$	$+ + 0{,}026$	$\pm 0{,}008$
$0{,}1' = 0{,}1''$	$+ - 0{,}003$	$\pm 0{,}001$
$0{,}1' = 0{,}05 + 0{,}02 + \ldots$	$+ - 0{,}016$	$\pm 0{,}006$
$0{,}05 = 0{,}02 + \ldots$	$+ - 0{,}022$	$\pm 0{,}002$
$0{,}02 = 0{,}01' + 0{,}01''$	$+ - 0{,}016$	$\pm 0{,}012$[1])
$0{,}01' = 0{,}01''$	$+ + 0{,}019$	$\pm 0{,}013$
$0{,}01' = 0{,}01'''$	$+ + 0{,}018$	$\pm 0{,}006$

Diese Controle wurde auf einer Verbeck'schen Wage ausgeführt. Die in der letzten Spalte angeführten Werthe der $^1/_2$-Differenz zwischen den beiden Vergleichungen, die ganz unabhängig von einander an verschiedenen Tagen ausgeführt wurden, beweisen gleichzeitig die Zuverlässigkeit der benutzten Wage.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Fehler der einzelnen Gewichte, indem man die Summe der Gewichtsstücke: $10' + 10'' + 5 + 2 + 1' + 1'' + 1''' = 30$ gr. setzt, so erhält man folgende Correctionstabelle.

---

[1]) Bei dieser Vergleichung schien ein Fehler beim Ablesen der Ausschläge vorgekommen zu sein. Deshalb wurde diese Vergleichung noch zweimal wiederholt. Die erhaltenen Zahlen geben deswegen die Mittelwerthe aus den 4 Bestimmungen an.

Correctionstabelle.

100	gr.	Gewichtsstück	— 0,52	mgr.
50	»	»	+ 0,11	»
20	»	»	+ 0,16	»
10'	»	»	+ 0,01	»
10''	»	»	± 0,00	»
5	»	»	± 0,00	»
2	»	»	+ 0,01	»
1'	»	»	± 0,00	»
1''	»	»	— 0,01	»
1'''	»	»	± 0,00	»
0,5	»	»	+ 0,02	»
0,2	»	»	+ 0,01	»
0,1'	»	»	— 0,01	»
0,1''	»	»	± 0,00	»
0,05	»	»	+ 0,01	»
0,02	»	»	± 0,00	»
0,01'	»	»	+ 0,02	»
0,01''	»	»	± 0,00	»
0,01'''	»	»	± 0,00	»

Die Berechnung wurde in dieser Weise durchgeführt, um die grossen Fehler der grössern Gewichtsstücke nicht auf die kleinern ausschliesslich benutzten zu übertragen.

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Fehler der Gewichtsstücke von 10 gr. abwärts nur zweimal den Werth von 0,02 mgr. erreichen, also gegenüber andern unvermeidlichen Fehlern nicht in Betracht kommen.

Constanz des Tiegelgewichts.

Es stellte sich vor Allem heraus, dass das Gewicht eines Meissner Porzellantiegels (Rosetiegel) beträchtlich beim mehrmaligen Glühen abnahm. Doch zeigte sich, dass die Abnahme bei jedem Glühen geringer wurde, sodass nach etwa siebenstündigem Glühen die Differenz unter 0,1 mgr.

betrug. Deshalb wurden alle Tiegel, ehe sie in Benutzung genommen wurden, 7 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer geglüht. Da es aber immerhin möglich war, dass beim Glühen im Wasserstoffstrome die Differenzen noch grösser seien, bezw. dass der Tiegel beim Glühen im Wasserstoff an Gewicht verliere, wurden folgende Versuche vorgenommen.

Gewicht des Tiegels:

(7 h in Luft geglüht) 10,61479 gr.
(2 h im H_2 Strom ») 10,61484 gr. (nach 45 h gewogen).
(2 h » » » ») 10,61428 gr. (nach 35 m gewogen).
10,61471 gr. (nach 24 h gewogen).

Der Tiegel hatte also bei dem mehrmaligen Glühen noch nicht ganz 0,1 mgr. abgenommen. Diese Wägungen wurden noch auf einer andern Wage ausgeführt, als die, deren Untersuchung oben mitgetheilt wurde; diese gab die Bruchtheile eines Zehntelmilligramms nicht ganz sicher. Besonders interessant war es, zu constatiren, dass die gewöhnlich für chemische Arbeiten zum Temperaturausgleich als genügend angenommene Zeit von einer halben Stunde bei weitem nicht genügte. Der Tiegel war zuerst im Wasserstoffstrom abgekühlt worden und dann, noch handwarm in den Exsiccator gesetzt worden.

Noch besser zeigt sich der erwähnte Umstand bei folgendem Versuch:

Tiegel mit Co 30 m im H_2 Strom geglüht
11,5148 (nach 25 m gewogen).
11,5152 (nach 18 h gewogen).
30 m im H_2 Strom geglüht 11,5150 (nach 2 h gewogen).
11,5152 (nach 48 h gewogen).

Dieser Versuch zeigt, dass nicht einmal der Ausgleich in 2 Stunden vollendet ist. Versuchswägungen zeigten, dass im Allgemeinen 20 Stunden erforderlich sind, um jede nachträgliche Veränderung auszuschliessen.

Beim Glühen in Luft zeigte sich die nachträgliche Gewichtszunahme bei Weitem geringer, und beim Glühen in Kohlensäure war sie manchmal fast unmerklich, manchmal aber auch ziemlich beträchtlich, wie folgender Versuch zeigt.

Tiegel mit CoO im CO_2 Strom geglüht:

12,0840 gr. (nach 20 m gewogen).
12,0840 gr. (nach 45 m gewogen).
12,0843 gr. (nach 20 h gewogen).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Nothwendigkeit mit dem endgültigen Wägen mindestens 20 Stunden zu warten, wodurch aber die Gesammtdauer des Einzelversuchs ziemlich bedeutend erhöht wird.

Darstellung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde dargestellt aus Marmor und verdünnter reiner Salzsäure, dann mit doppeltkohlensaurem Natron gewaschen, durch Schwefelsäure getrocknet, in einem glühenden, mit hirsekorngrossen Kupferstücken dicht beschicktem Rohre von Sauerstoff befreit und dann durch Chlorcalium und Phosphorsäureanhydrid[1]) vollständig getrocknet.

Darstellung des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink des Handels (Zinc. gran. puriss. Gehe)[2]) und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge, Silbernitrat, Schwefelsäure gewaschen, in einem glühenden Rohr mit Kupfer von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann mit Aetzkali, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid[1]) getrocknet.

---

[1]) Es zeigte sich, dass das gewöhnliche handelserhältliche Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel für genaue Untersuchungen unbrauchbar ist, indem es stets merkliche Mengen eines flüchtigen Bestandtheils abgiebt. Der Uebelstand wurde beseitigt durch Erhitzen auf 100° während 8 Stunden und Darüberleiten trockner Luft.

[2]) Das Zink gab bei der Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparat auch nach einer Stunde nicht den geringsten Anflug von Arsen.

Da das Zink wegen seiner Reinheit nur langsam Wasserstoff entwickelte, wurde es entweder vorher verplatinirt, oder der Schwefelsäure eine geringe Menge salpetersäurefreies Platinchlorid zugesetzt.

Die Apparate waren unter möglichster Vermeidung von Verbindungsstellen zusammengesetzt. Wo solche nöthig und Schliffe unpraktisch erschienen, wurden sie mit der Vorsicht des möglichst dichten Aneinanderstossens von Glas an Glas, durch starkwandigen Kautschukschlauch ausgeführt und zum Ueberfluss durch Drahtligaturen gesichert.

Ausführung der Methode.

Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde in einem (7 Stunden lang über dem Gebläse geglühten und nach frühstens 24 Stunden gewogenen) Tiegel geschüttet und über dem Gebläse erst im langsamen und dann im heftigen Kohlensäurestrom geglüht und erkalten gelassen. Nach einer Stunde wurde es gewogen und das Verfahren wiederholt. Es ergaben sich hiebei oft beträchtliche Differenzen, die sich schon bei genauer Betrachtung des Kobaltoxyduls dem Auge verriethen. Besonders die Theile unterhalb des Einleitungsrohres des Rosetiegels zeigten leicht eine dunklere Färbung, mit der auch immer eine Erhöhung des Gewichtes Hand in Hand ging. Nur wenn eine Färbung nicht zu bemerken war, und, nach erlangtem constantem Gewicht, die Differenz zwischen zwei Glühoperationen weniger als 0,1 mgr. betrug, wurde der Tiegel 24 Stunden stehen gelassen und auf 0,01 mgr. (durch geradlinige Interpolation zwischen den naheliegenden Zehntelmilligrammen) gewogen.

Im Allgemeinen liess sich die Constanz bei kleinen Mengen leichter erzielen, als bei grossen. Leider verlangt aber die Methode die Anwendung möglichst grosser Mengen, da in Folge der grossen Verschiedenheit der Atomgewichte eine geringe Differenz in dem gefundenen Sauerstoff, eine grosse Differenz in dem erhaltenen Atomgewicht bewirkt.

Bei der Reduction des Kobaltoxyduls wurde ganz entsprechend verfahren. Um ein Springen des Tiegeldeckels zu vermeiden, wurde der Tiegel erst im Kohlensäurestrom erhitzt und erst bei Rothglut Wasserstoff eingeleitet, was sich durch Anwendung eines T-Rohres mit zwei Hähnen leicht erreichen liess. Ebenso wurde beim Abkühlen die Wasserstoffflamme durch einen Stoss Kohlensäure ausgelöscht.

Es ist wohl unnöthig zu erwähnen, dass die Apparate vor den Versuchen durch stundenlanges Durchleiten mit den reinen Gasen gefüllt wurden. Der Absperr- und Regulirhahn befand sich am Ende des ganzen Apparates, schon um einen von (durch die Waschflaschen hervorgerufenen) Druckschwankungen möglichst freien Gasstrom zu erzielen, so dass der ganze Apparat stets unter dem Druck der Schwefelsäure (bezw. Salzsäure) im Kipp stand, wodurch jede Undichtigkeit im Apparat sofort bemerkt werden musste, und auch jede Diffusionsgefahr beseitigt wurde.

Die Reduction zu Metall ging bei Weitem leichter von Statten, als das Glühen des Kobaltoxyduls auf constantes Gewicht. Dennoch ergab sich, dass sich manchmal ein Theil des Metalls wieder oxydirt hatte. Es wurde angenommen, dass dies durch die Kohlensäure geschehen sei. Deshalb wurde Stickstoff für die Kohlensäure angewandt. (Der Stickstoff wurde erhalten aus Luft, die, nach dem Waschen mit Kalilauge und Schwefelsäure, in einem langen dicht mit kleinkörnigem Kupfer gefüllten und zum Glühen erhitzten Rohre von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann wie der Wasserstoff getrocknet worden war). Der Erfolg war aber auch hier nicht deutlich sichtbar. Später werde ich bei der Besprechung der Darstellung des reinen Kobalts zu den Chlormethoden auf diesen Punkt zurückkommen.

Folgende drei Bestimmungen der dritten Fraction wurden erhalten. (Um die Methode näher zu skizziren, sollen bei der ersten Untersuchung alle Wägungen angegeben werden.)

Rosetiegel leer				10,61450
		mit	Co_3O_4	11,8845
2 h	im	C	O_2-Strom	11,7606
1 h	»	»	»	11,7602
1 h	»	»	»	11,7609
1 h	»	»	»	11,75948
20 m	»	»	»	11,75947
30 m	»	H_2-	»	11,5187
15 m	»	»	»	11,51520
15 m	»	»	»	11,51518

Die Resultate waren:

I	0,90068 gr.	Co	entsprachen	0,24429 gr.	O	Co = 58,843
II	0,79159 »	»	»	0,21445 »	O	Co = 58,912
III	1,31558 »	»	»	0,35716 »	O	Co = 58,788
						Co = 58,848

Da die Veränderungen des Tiegelgewichts beim Stehen im Exsiccator möglicher Weise zum Theil ihren Grund darin haben konnten, dass sich während der Zeit zwischen zwei Wägungen Temperatur, Druck oder Wassergehalt der Luft geändert hatten, so wurde die letzte Bestimmung in der Weise ausgeführt, dass man den Tiegel durch einen möglichst gleichen tarirte, welcher unter annähernd denselben Bedingungen gehalten wurde, wie der Tiegel mit der Substanz; die einfachere Methode der Correction auf den luftleeren Raum wurde deswegen nicht ausgeführt, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Fehler durch Condensation eines dünnen Wasserhäutchens auf der porösen Fläche des Tiegels hervorgebracht wurden. Aber auch dieser Versuch hatte nicht den erwarteten Erfolg. Das Gewicht des Tiegels änderte sich fast so stark wie früher beim Stehen im Exsiccator.

Nach diesen Untersuchungen hielt ich es für unmöglich, mit der Oxydulmethode bei Anwendung so kleiner Substanzmengen genauere Resultate zu erzielen.

Speciell dürften sich die Differenzen, die Remmler gefunden hat, als Fehler der Methode (bei Anwendung oft noch viel geringerer Mengen) erklären lassen; insbesondere, da von der Anwendung besonderer Cautelen in der Abhandlung Nichts erwähnt ist.

Die überraschend gute Uebereinstimmung der drei Controlanalysen:

I a	Fraction III	Co = 58,793	angewandt 0,12 gr. Co
I b		Co = 58,775	
II a	Fraction IV	Co = 58,924	angewandt 0,17 gr. Co
II b		Co = 58,951	
III a	Fraction V	Co = 58,784	angewandt 0,30 gr. Co
III b		Co = 58,788	

dürfte auf eine aussergewöhnliche Constanz der Fehler oder auf eine ebenso merkwürdige Compensation entgegengesetzter Fehler zurückzuführen sein.

Aus den oben angeführten Gründen erschien es nöthig, nach einer correcteren Methode für Atomgewichtsbestimmungen zu suchen.

Es lag der Gedanke nahe, die Jodverbindungen zu wählen, da unter den Halogenen das Jod das höchste Atomgewicht hat. Zu diesem Zwecke wurde versucht, durch Erhitzen von Kobalt im Joddampfe eine constante Jodverbindung zu erhalten. Leider zeigte sich hierbei, dass die Reaction bei Weitem nicht vollständig war und nur ein Theil des Kobalts sich mit dem Jod verband.

Ebenso erfolglos war das Erhitzen des Kobalts im trockenen Chlorstrom. Auch die Destillation des gebildeten Chlorkobalts war, sowohl bei Atmosphärendruck, als auch im Vacuum eine wegen technischen Schwierigkeiten nicht ausführbare Operation.

Die Anwendung wässriger Lösungen der Salze der Halogene oder der Schwefelsäure liess aber die Bildung basischer Salze befürchten.

Während der Verfasser mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von Cl. Winkler[1]) über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Nach der Winkler'schen Bestimmung ist das Atomgewicht des Co = 59,67, das des Ni = 58,91. Es stehen diese Zahlen im vollen Widerspruche mit den früher (von Russel, Lee und Zimmermann) gefundenen Werthen. Die Differenzen bewegen sich nicht mehr in den Zehnteln oder Hunderteln, sondern erreichen beinahe eine Einheit, so dass keine Frage ist, dass sie ausserhalb der Fehler der Oxydulmethode liegen. Durch diese Arbeit erschien die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hatte, vollständig verschoben.

Es handelte sich nicht mehr darum, den Schwankungen, die Remmler gefunden hatte, nachzuforschen, sondern vielmehr zu entscheiden, ob das früher für richtig gehaltene Atomgewicht oder der von Winkler gefundene Werth der richtige sei.

Winkler hat reines Kobalt (die Art der Reinigung ist leider nicht angegeben) electrolytisch gefällt, das Metall, wie es bei der Electrolyse erhalten wird in der Platinschale direct gewogen, hierauf mit Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bei 150° getrocknet, und in dem so hergestellten Chlorid das Chlor durch Fällen mit Silbernitrat und durch Titration bestimmt. Winkler schreibt selbst, dass sein Chlorid etwas basisches Salz enthalten habe, so dass es sich in Folge dessen nicht klar im Wasser löste. Er hat versucht, den dadurch nothwendiger Weise entstandenen Fehler zu corrigiren, indem er die Trübung abfiltrirte, das darin enthaltene Kobalt bestimmte und von der Gesammtmenge des angewandten Kobalts in Abzug brachte. Die Voraussetzung Winklers, die Lösung habe nur $CoCl_2$ und nicht basisches Salz enthalten, ist aber unerwiesen,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**. 10.

da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dass basisches Kobaltchlorür nicht eine gewisse Löslichkeit in Kobaltchlorürlösung habe (wie dies Winkler ja selbst auch gefühlt hat).[1]) Dies würde im Einklang mit der Thatsache stehen, dass Winkler das Atomgewicht höher findet, als alle frühern Forscher, denn geringe Mengen basischer Salze in dem Chlorür müssen das Atomgewicht erhöhen.

Vielfache Arbeiten, dahin zielend, das Kobalt electrolytisch niederzuschlagen, haben ferner dem Verfasser gezeigt, dass unter Einhaltung der in der Litteratur angegebenen Vorschriften leicht nicht völlig metallische Niederschläge erhalten werden, so dass der Verfasser nie die feste Ueberzeugung erlangen konnte, dass das in der Platinschale electrolytisch niedergeschlagene Metall frei von jeder Spur eines Oxydes sei. Hierbei muss hervorgehoben werden, dass die für die gewöhnlichen analytischen Zwecke ausgearbeiteten Methoden nicht ohne Weiteres für die bei Atomgewichtsbestimmungen geforderte Genauigkeit Garantie zu bieten brauchen.

Es sind dies die Gründe, warum der Verfasser die im Nachfolgenden ausführlich beschriebene Methode zur Anwendung gebracht hat, und warum er den ursprünglichen Gedanken der Untersuchung aller in seinem Besitze befindlichen Fractionen aufgegeben und sich auf die Untersuchung der dritten und neunten Fraction beschränkt hat.

B. Atomgewichtsbestimmung nach der Chlormethode.

Da der Haupteinwand, welcher gegen die Winklersche Untersuchung erhoben werden kann, die Möglichkeit der nicht völligen Unlöslichkeit basischer Salze ist, so wurde versucht, die Bildung basischer Salze überhaupt zu ver-

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie **4**. 462.

meiden. Aus diesem Grunde wurde nicht in freier Luft, sondern in einem Strom von reiner und trockner Salzsäure, das durch Lösen von Kobalt in Salzsäure erhaltene Product, nach dem Eindampfen im Wasserbade, von seinem Krystallwasser befreit. Da keinerlei Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, dass beim Erhitzen im Salzsäurestrom basisches Salz gebildet wird, so erschien die erhaltene Verbindung geeignet zur Bestimmung des Atomgewichts.

Gleichzeitig wurde versucht, die electrolytische Fällung des Kobalts wieder aufzunehmen, da diese gewisse Vortheile vor der Fällung mit Schwefelammon zu bieten schien; besonders, da es nicht gelingen wollte, das Schwefelammon völlig rein zu erhalten.

Mühevolle Versuche zeigten dem Verfasser, dass es ihm nicht möglich sei, nach den sich in der Litteratur findenden Angaben, sicher einen den hohen zu stellenden Anforderungen genügenden Metallspiegel zu erhalten. Es wurde daher die, auch von Winkler angewandte, Electrolyse des Kobaltsulfates im Ueberschuss einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Ammon einem eingehenden Studium unterzogen, um die Verhältnisse ausfindig zu machen, unter denen der Niederschlag ein möglichst metallisches Aussehen hatte.

In sehr vielen Combinationen wurde das Verhältniss von Kobalt, schwefelsaurem Ammon, Ammoniak und Wasser, sowie die Stromdichte verändert. Es ergab sich, dass alle Factoren innerhalb ziemlich weiter Grenzen variabel seien, nur durfte die Kobaltmenge im Verhältniss zur Kathodenfläche eine gewisse Grösse nicht übersteigen.

Zuletzt wurden für eine Platinschale von 500 cc. Inhalt und einer benetzten Fläche von 220 cm.^{2} folgende Verhältnisse für günstig befunden.

0,3 gr. Kobalt (max)
100 cc. 30% Ammonsulfatlösung = 30 gr. $(NH_4)_2 SO_4$

100 cc. Ammoniak (spec. Gew. 0,96)
300 cc. Wasser
bei 1,2 Ampère Stromstärke. (Stromd. pro 100 cm.^{2} Kathodenfläche 0,6 A.)

Als Anode wurde ein kreisförmig gebogener Platindraht benutzt, welcher mit dem 5 cm. im Durchmesser haltenden Kreis gerade in die Flüssigkeitsschicht eintauchte. Unter Benutzung des angegebenen Apparates ergab sich die Spannung zu 3,7 V im Durchschnitt.

Der Strom wurde durch eine Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen und 48 Ampèrestunden Capacität geliefert, von der je drei Elemente eingeschaltet wurden, die so bequem 24 Stunden lang den Strom lieferten.

Die Ausführung der Methode der Reinigung gestaltete sich im Ganzen wie folgt:

10—20 gr. des fractionirten Kobaltmaterials wurden in einem geringen Ueberschusse Salzsäure gelöst, nach dem Vertreiben des entstehenden Chlors mit Schwefelwasserstoff gefällt und der entstehende sehr geringe Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde in der bei der Oxydulmethode beschriebenen Art und Weise zweimal mit salpetrigsaurem Kali gefällt. (Es ist selbstverständlich, dass man vorher auf Abwesenheit der alkalischen Erden geprüft hatte).

Obgleich die Fractionirung an sich grosse Quantitäten von Nickel und andern Metallen ausschloss, wurde trotzdem das Material in sorgfältigster Weise nochmals den Methoden unterworfen, welche die Abwesenheit fremder Metalle garantieren.

Die Trennung vom Nickel war schon bei der ersten Fällung sehr vollkommen, so dass fast nie eine Spur im Filtrat der zweiten nachzuweisen war.

Das gut ausgewaschene Kobaltoxydkali wurde in reinster Schwefelsäure (von Merk in Darmstadt) gelöst, die Nitrite vollständig zersetzt, durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde unter Beachtung aller Cautelen befreit und dann der Electrolyse unterworfen. Das jedesmal erhaltene

Metall wurde nach dem gründlichsten Auswaschen mit destillirtem Wasser in reiner Salpetersäure gelöst und in einer wohlverwahrten Platinschale gesammelt. Wenn so sämmtliches Material aufgearbeitet worden war, wurden die Nitrite abermals durch reinste Schwefelsäure zersetzt und genau wie vorher verfahren.

Da man nach den mit der Electrolyse im Anfang gemachten (wie oben beschrieben) schlechten Erfahrungen annehmen musste, dass das Kobalt, auch wenn es als glänzender Spiegel fiel, nicht gänzlich frei von Oxyd sei, wurde das Kobalt nochmals in Salpetersäure gelöst, in einem möglichst staubfreien Wasserbade (zu dem nur filtrirte Luft Zutritt hatte) eingedampft, und durch ein kleines mit Flusssäure und Salzsäure ausgewaschenes Filter mit verschwindendem Aschengehalte filtrirt. Alsdann wurde nochmals zur Trockne gedampft, und das Nitrat durch Glühen zersetzt.

Das poröse Kobaltoxyduloxyd wurde vorsichtig mit einem Platinspatel herausgelöst, in einem dafür reservirten neuen Achatmörser fein zerrieben und im reinsten Wasserstoff reducirt.

Das benutzte salpetrigsaure Kali und Kaliumacetat zeigte sich bei der Prüfung völlig frei von den Metallen der Schwefelwasserstoff- und Erdalkaliengruppe. Da aber bei der angewandten grossen Menge des Fällungsmittels der Verdacht vorlag, dass sich die nicht nachweisbaren Mengen von vermuthetem Blei möglicher Weise in dem Niederschlage von salpetrigsauren Kobaltoxydkali concentrirt hätten, so wurde einmal das mit Schwefelsäure zersetzte Salz nochmals mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der Befund war negativ.

Sehr unangenehm war anfänglich der, wenn auch sehr geringe, Gehalt des schwefelsauren Ammons an Eisen und zwar als Oxydul. Man verwendete daher bei den Versuchen theils selbst hergestelltes Ammonsulfat, theils versuchte man das Eisen durch Electrolyse zu entfernen.

Glücklicher Weise konnte ich jedoch bald von Merk ein Ammonsulfat erhalten, das beim Fällen mit Ammoniak ein eisenfreies Filtrat gab. Ein später geliefertes Product gab auch gleich nach dem Abfiltriren der mechanischen Verunreinigungen ein Filtrat, das nach dem Ansäuren mit Salpetersäure keine Spur der Rhodanreaction gab. Dies konnte, nachdem man mit Ammoniak geringe Spuren von Thonerde gefällt hatte, direct zur Electrolyse verwandt werden.

Das so erhaltene Kobalt gab beim Auflösen in Salzsäure immer einen beträchtlichen Rückstand von ca. 0.1 %. Da seit der Electrolyse nur noch Platinapparate verwendet wurden, lag es nahe, die Salpetersäure hierfür verantwortlich zu machen.

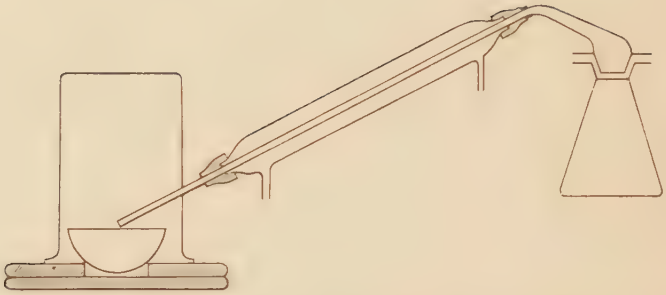
Die Salpetersäure war nach der Destillation in einer Flasche aufbewahrt worden, welche allerdings schon lange zur Aufbewahrung dieser Säure diente. Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich aus dem Glase Spuren gelöst und die Salpetersäure verunreinigt hatten.

Ferner erschien das Platinrohr verdächtig, das schon früher zu andern Versuchen gedient hatte. Eine erneute chemische und mechanische Reinigung hatte nur geringen Erfolg.

Wenn auch der Rückstand zum grössten Theile aus Kobalt bestand,[1]) so war es doch unbedingt nöthig, dem Uebelstande definitiv abzuhelfen.

Chlorfreie, handelserhältliche, reinste Salpetersäure wurde darum in einem neuen vollständigen Platinapparat mit der Vorsicht destillirt, dass man nur die mittelsten zwei Viertel in einer Platinschale, die sorgfältigst vor Staub geschützt war, auffing. Die nachstehende Skizze soll den Apparat erläutern. Die erhaltene Säure wurde in einer Platinflasche aufbewahrt, welche in einem Exsiccator ähnlichen Glasgefässe stand, und so vollständig vor Staub geschützt war.

[1]) Wie eine Untersuchung zu lehren schien.



Da bekanntlich die von den Platinfabriken gelieferten Apparate immer etwas Eisen und andere Unreinigkeiten enthalten, so wurden die Gefässe erst durch wenigstens viermaliges Auskochen mit Salpeter-, sowie mit Salzsäure, dann durch Ausschmelzen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Borax, Natriumsuperoxyd und Soda und nachfolgendem abermaligem Auskochen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von allem Löslichen befreit. Das Auskochen mit den Säuren wurde abwechselnd vorgenommen, da hierdurch die Reinigung beschleunigt zu werden schien. Zum Schlusse wurde die zur Salpetersäureaufbewahrung dienende Flasche wiederholt stundenlang mit frischer Salpetersäure ausgekocht, und durch den Platinapparat wiederholt (nicht zu den Untersuchungen verwendete) Salpetersäure destillirt. Mit dieser chemischen Reinigung ging eine wiederholte mechanische (durch Ausscheuern mit Seesand) Hand in Hand.

Dies geschilderte Verfahren der Reinigung der Salpetersäure war dergestalt von Erfolg gekrönt, dass jede Spur unlöslichen Rückstandes im metallischen Kobalt verschwand.

Die Reduction zu metallischem Kobalt wurde im Anfang im Rosetiegel ausgeführt. Es traten hierbei die schon im Vorstehenden erwähnten Schwierigkeiten wieder auf. Niemals konnte ich die volle Ueberzeugung haben, dass

sich nicht beim Abkühlen eine Spur Kobalt, trotz des angewandten Wasserstoffstromes, wieder oxydirt habe. Man nahm darum schliesslich zur Reduction im Porzellanrohr seine Zuflucht. Eine Hauptschwierigkeit lag in der Nothwendigkeit, die Porzellanröhre an ihren Enden gasdicht abzuschliessen. Korke oder gewöhnliche Gummistopfen hätten die Möglichkeit der Abgabe von Wasser, Kohlensäure oder andern durch die Hitze flüchtigen Bestandtheilen zugelassen. Es wurde schliesslich nach einer Anzahl vergeblicher Versuche ein Verschluss gefunden, der einerseits jede Verunreinigung ausschloss und der mit Leichtigkeit eine völlige Dichtung der Rohrenden gestattete. Derselbe ist in der Figur 1 A in zwei Ansichten und im Schnitte wiedergegeben.

Es machte sich nöthig, unglasirte Porzellanschiffchen zu benützen, da an den glasirten das hergestellte Kobalt anschmolz. Eins oder mehrere derartige Schiffchen wurden in ein gleichfalls unglasirtes Porzellanrohr gesteckt, und dieses mit drei Platinschleifen versehen, (um ein Anbacken an dem glasirten Rohre zu vermeiden) in ein glasirtes, mit Lehm gut beschlagenes Porzellanrohr gesteckt. (Siehe Fig. 1 C.)

Nach dem Verschliessen mit den kühlbaren Stopfen und dem Verdrängen der Luft durch (wie früher beschrieben) gereinigten Wasserstoff wurde das Rohr in einem Chamotteofen einem heftigen Holzkohlenfeuer ausgesetzt.

Das Kobalt sinterte bei der Reduction beträchtlich zusammen und konnte nach dem Erkalten als wohl zusammenhängendes dichtes Stück, das keinerlei Neigung mehr zur Oxydation zeigte, leicht aus dem Schiffchen entfernt werden.

Das erhaltene reine Metall wurde in einem bedeckten Porzellantiegel im Exsiccator zu den Bestimmungen aufgehoben.

Prüfung auf eingeschlossenen Wasserstoff.

Da es nicht unmöglich war, dass das so hergestellte Kobalt bei dem Abkühlen im Wasserstoffstrome eine kleine Menge Wasserstoff aufgenommen hätte, wurde etwa ein halbes Gramm Kobalt im Luftstrome in der Weise erhitzt, wie man es bei der Verbrennung organischer Körper im offenen Rohr thut.

Das Kobalt wurde in einem Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, und dann das Rohr in einem sorgfältig getrockneten Luftstrome ausgeglüht. Das Ausglühen geschah stückweise in der Richtung des Gasstromes und wurde das Schiffchen nach dem Ausglühen und Wieder-Erkalten der ersten Hälfte in diese geschoben und dann auch der vordere Theil ausgeglüht. Der Theil, wo das Schiffchen lag, wurde stets kühl gehalten. Nachdem man so sicher sein konnte, dass alle Feuchtigkeit aus dem Rohre entfernt war, wurde das Rohr mit einem kleinen, an den Enden mit angeschmolzenen Capillaren versehenen, und genau gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, und dann erst der Theil der Verbrennungsröhre vor dem Schiffchen und dann das Schiffchen mit dem Kobalt selbst stark erhitzt. Die nochmalige Wägung des Chlorcalciumrohres ergab keine Gewichtszunahme. Hierdurch ist also bewiesen, dass das so hergestellte Kobalt Wasserstoff in wägbarer Menge nicht eingeschlossen hat.

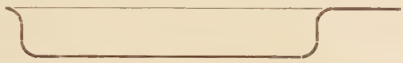
I. Versuchsreihe.

(Noch nicht frei von einer Reihe von Versuchsfehlern, deren Ermittlung im Laufe der Untersuchung gelang.)

Das zu dieser Versuchsreihe benutzte Kobalt wurde nicht aus den Fractionen, sondern aus käuflichem Kobaltchlorür dargestellt, aber ganz wie das fractionirte Material gereinigt. Nur war das zu den Versuchen I benutzte Material nur einmal electrolysirt worden, dagegen das zu

dem Versuche II zweimal aus schwach schwefelsaurer Lösung gefällt worden.

Zu den Bestimmungen wurde etwa ein halbes Gramm in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel abgewogen. Dann wurde der Deckel durch einen andern sehr tiefen von folgender Form ersetzt:



und unter kurzem Lüften des Deckels vorsichtig, aber rasch, reine Salzsäure zugegeben.

Die verwendete Salzsäure wurde durch Einleiten von (aus Chlorammon und reiner Schwefelsäure des Handels gewonnenen, gewaschnen und filtrirten) Chlorwasserstoff in (in einer Platinflasche befindliches) destillirtes Wasser erhalten.

Die Platinflasche war ganz in derselben Weise durch abwechselndes Auskochen mit Säuren und Ausschmelzen behandelt worden, wie die zur Aufbewahruug der Salpetersäure dienende, nur mit dem Unterschied, dass sie zuletzt wiederholt stundenlang mit reiner Salzsäure des Handels ausgekocht wurde.

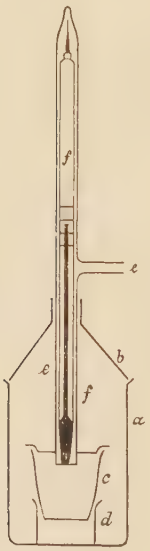
Als eine solche Flasche einmal über ein halbes Jahr unbenutzt gestanden hatte, zeigte die darin aufbewahrte Säure einen schwachen aber deutlichen Stich ins Gelbe. Beim Eindampfen in einer Platinschale wurden wägbare Mengen von Platinchlorid gefunden. Eine Prüfung der Reagentien ergab, dass die benutzte Schwefelsäure mit Diphenylamin Spuren von Salpetersäure nachweisen liess. Deshalb wurde in Zukunft völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure (von Merk) benutzt, und ausserdem die Salzsäure noch vorher durch einen grossen Thurm mit Eisenvitriolstücken geleitet. Ausserdem wurde die Salzsäure von Zeit zu Zeit mit Schwefelwasserstoff auf Platin geprüft, da es ja nicht unmöglich erschien, dass durch Anwesenheit des Platins (entsprechend dem Deaconprocess) eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Salzsäure stattgefunden hatte und so eine Spur Chlor entstanden war.

Der so beschickte Tiegel wurde, nachdem man annehmen durfte, dass die erste Reaction vorüber sei, auf einem Wasserbade stundenlang auf ca. 100° erhitzt. Hierbei wurde der tiefe Deckel stets mit Wasser gefüllt gehalten, damit die destillirende Salzsäure, das an den Deckel gespritzte Chlorür immer selbstthätig wieder abspüle. Diese Vorrichtung bewährte sich vortrefflich. Der Tiegeldeckel

zeigte beim Abnehmen und Trocknen nicht die Spur von Chlorid. Zur Vorsicht wurde aber der Tiegeldeckel nach Beendigung der Lösung mit reinster Salzsäure in den Tiegel abgespült.

Grosse Schwierigkeiten aber bereitete im Anfang das Eindampfen des Chlorürs. Einmal war der Staub ein Feind der Genauigkeit und dann waren manchmal Spuren von verspriztem Chlorür auf der darüber befindlichen Glasplatte wahrzunehmen. Es wurden zwar nur solche Versuche benutzt, bei denen das nicht stattfand und bei denen auch das Aussehen des Tiegels am Rande keinen Verdacht erregte, aber es erscheint doch nicht unmöglich, dass ein Verspritzen, das dem Auge sich nicht verrieth, diese Bestimmungen fehlerhaft gemacht hat.

Der Tiegel mit dem Chlorid wurde dann mit dem durchbohrten Deckel versehen und im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf 165° erhitzt, bis man glaubte, sicher annehmen zu dürfen, dass alles Wasser entfernt sei. Den hierbei benutzten Apparat soll folgende Skizze schematisch darstellen:



a) Becherglas;
b) daraufpassender Trichter mit abgesprengtem Rohr;
c) Tiegel mit durchbohrtem Deckel;
d) abgesprengtes Becherglas zur Stütze des Tiegels.
e) Zuleitungsrohr für die Salzsäure mit darin mittelst Platindraht aufgehängtem
f) Thermometer.

Noch ca. 110° warm wurde der Tiegel rasch in einen Exsiccator gebracht, der gebrannten Kalk und ausserdem noch Schwefelsäure enthielt, und dieser sofort, unter Vorschaltung eines Trockenmittels, mittelst Wasserluftpumpe evacuirt. Nach etwa 12 Stunden liess man Luft eintreten, löste das Kobaltchlorür in Wasser und bestimmte in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat das Chlor. Bei dem Auswaschen des Chlorsilbers mit heissem Wasser zeigte das Filtrat bei längerem Stehen stets eine Trübung. Auch wurde zum vollständigen Auswaschen wegen des oft beträchtlichen Ueberschusses an Silbernitrat eine grosse Wassermenge gebraucht. Vielleicht wurde auch deswegen übermässig lange ausgewaschen, weil man eine beim Stehen nach Zusatz von Salzsäure entstehende Trübung für Reste von Silbernitrat ansah, während es nur ausgefälltes, gelöstgewesenes Chlorsilber gewesen war.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

I. Einmal aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Co.

1) a. 1,3433 gr. Co gaben 6,5131 gr. Ag Cl Co = 58,999.
2) b. 0,4628 » » » 2,2457 » » Co = 58,952.

II. Zweimal aus schwefelsaurer Lösung electrolytisch gef. Co.

3) 1,0059 gr. Co gaben 4,8475 gr. Ag Cl Co = 59,360.

III. Zweimal aus ammoniakalischer Lösung electrolytisch gef. Co.

4) a. 0,8536 gr. Co gaben 4,1131 gr. Ag Cl Co = 59,368.
5) b. 0,9841 » » » 4,7551 » » Co = 59,203.
6) c. 0,8673 » » » 4,1959 » » Co = 59,129.

Das unter II angeführte Kobalt war dadurch gewonnen worden, dass man die schwachsaure Lösung von Kobaltsulfat unter Benutzung von 2 Platinblechen als Anode, zwischen denen ein drittes Blech als Kathode hing, electrolysirte. Als sich auf diese eine genügende Menge Kobalt niedergeschlagen, wurde dieselbe herausgenommen, mit einem Stück besten Filtrirpapiers umhüllt, (dieses mit einem Platindraht festgebunden) und nun als Anode in eine Platinschale gehängt, die eine sehr reine schwachschwefelsaure Lösung von Kobaltsulfat enthielt. Das sich bei der Electrolyse auf der Schale ausscheidende Kobalt wurde in Salpetersäure gelöst und, wie oben beschrieben, behandelt. Als Leitungs-

salz diente schwefelsaures Ammon. Diese Methode hatte aber so viel Missliches, dass sie endgültig aufgegeben wurde.

Die oben erhaltenen Resultate waren natürlich völlig ungenügend, obwohl sie merkwürdiger Weise paarweis ausserordentlich übereinstimmen, ohne dass hierfür ein zureichender Grund ersichtlich wäre.

Den beobachteten Differenzen konnten anscheinend vier verschiedene Ursachen zu Grunde liegen. Entweder war Kobalt beim Eindampfen verloren gegangen, oder es hatten sich beim Herausnehmen des Tiegels aus der Salzsäure durch die Einwirkung der Luft basische Salze gebildet, oder es hatten sich drittens wechselnde Mengen von Chlorsilber in dem Waschwasser gelöst, oder aber das Kobaltchlorür war beim Eindampfen (das wegen der Gefahr des Verspritzens nur sehr langsam ausgeführt werden durfte), durch Staub verunreinigt worden.

Wie diese Fehler bei der nächsten Versuchsreihe vermieden wurden, soll in dem Folgenden auseinandergesetzt werden.

II. Versuchsreihe.

Obwohl bei allen früheren Arbeiten Eindampfungen unter möglichster Abhaltung des Staubes (durch darübergestellte Glasplatten) im Wasserbade vorgenommen worden waren, hatte sich trotzdem gezeigt, dass die gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen den nöthigen Anforderungen nur in höchst mangelhafter Weise entsprechen. Es war nie ein vollständiger Ausschluss von Staub zu erreichen, was um so schlimmer ist, als der Begriff Staub ein ganz unbestimmter ist, und weil deshalb in sorgfältigster Weise gereinigte Körper den Anspruch auf die Bezeichnung «rein» in kurzer Zeit verlieren müssen, wenn man nicht Mittel findet, die Verunreinigungen durch Staub auszuschliessen.

Es wurde schliesslich von den herkömmlichen Eindampfungsmethoden überhaupt abgesehen, da sich heraus-

gestellt hatte, dass bei Anwendung einer Gasflamme unter einer Schale oder einem Wasserbade, so dass die Flammengase die Schale theilweise überstreichen, nicht verhindert werden kann, dass geringe Mengen schweflige Säure (aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammend) in die Untersuchungsobjecte gelangen.

Der in Fig. 2 wiedergegebene Apparat schien die Gewissheit zu geben, dass jede Spur von Verunreinigung von dem einzudampfenden Körper abgehalten wurde.

Das Princip desselben war folgendes: die Luft wurde nicht wie bei den gebräuchlichen Vorrichtungen über die abzudampfende Flüssigkeit hinweg gesaugt, sondern es wurde ein wohl gereinigter, trockener Luftstrom in den das Kobaltchlorür enthaltenden Tiegel eingeblasen. Letzterer stand in einem durch eine Glasplatte wohlbedeckten kleinen Holzkasten, der eine Oeffnung (welche zur Abhaltung von Staub mit einer mehrfachen Schicht feinster Müllergaze verschlossen war), zum Entweichen der mit Salzsäure und Wasserdampf beladenen Luft hatte. Die Heizung geschah nicht direct durch eine untergestellte Flamme, sondern mittelst eines Kupferbarrens, der durch die Wand des Kastens geführt war und einerseits in einer mit Platin ausgekleideten Bohrung den Tiegel trug und am andern Ende durch ein kleines, ausser dem Kasten stehendes Flämmchen erhitzt wurde.

Die beiden aus der Figur ersichtlichen Glasplatten mussten die event. verspritzten kleinen Mengen von Kobaltchlorür aufnehmen, und konnte man sich nach dem Eindampfen durch Absuchen der Glasplatten mit der Lupe überzeugen, dass, Dank der Erhitzung von der Seite und der Verdampfung von oben, nie auch nur eine Spur verloren gegangen war.

Das so hergestellte Kobaltchlorür wurde zum Zwecke der Entfernung des Krystallwassers im Salzsäurestrom bei 195 ° getrocknet. Nachdem man voraussehen konnte, dass

die letzte Spur Wasser verschwunden war, wurde noch in der Hitze die Salzsäure durch Kohlensäure verdrängt; nachdem dies geschehen, wurde der Erhitzungsapparat, noch heiss, in den Recipienten einer stark wirkenden zweistiefligen Luftpumpe gebracht und der Luftleere ausgesetzt, so dass das hergestellte Kobaltchlorür völlig frei von Salzsäure und Kohlensäure sein musste.

Der zum Entwässern des Kobaltchlorürs benutzte Apparat ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Salzsäure wurde aus sublimirtem Chlorammon und concentrirter reiner Schwefelsäure dargestellt und dreimal mit selbst concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Die Kohlensäure wurde ganz wie die zur Oxydalmethode verwendete gewonnen.

Der Recipient war einmal mit einem Teller mit kleingeschlagenem Kalihydrat beschickt, welches die letzte Spur von Kohlensäure aufnehmen sollte und ausserdem stand er mit den Stiefeln durch ein Trockenröhrchen in Verbindung, das ein Zurückdiffundiren von Wasserdampf vermeiden sollte.

Zu den Atomgewichtsbestimmungen würde es an sich genügt haben, das so erhaltene Kobaltchlorür in Wasser zu lösen, und nach einer der bekannten Methoden das Chlor darin zu bestimmen. Da aber offenbar eine ausgezeichnete Controle für die erlangte Reinheit des Kobaltchlorürs dadurch gegeben ist, wenn es gelänge das Kobaltchlorür selbst zu wiegen, und so den Beweis zu führen, dass die Gewichtszunahme, die bei der Ueberführung des Metalls in das Chlorür entsteht, entsprechend ist der Menge Chlor, welche die Bestimmung der wässrigen Lösung giebt, so wurde versucht, das trockne Kobaltchlorür zu wägen.

Da das wasserfreie Kobaltchlorür in hohem Masse hygroscopisch ist, so ist eine Wägung in den gewöhnlichen Wagen unmöglich, da ein das Chlorür enthaltender Tiegel zusehends durch Anziehung von Wasser aus der Luft zu-

nimmt. Es zeigte sich, dass eine Trocknung des Luftinhaltes der gebräuchlichen chemischen Wagen mittelst Calciumchlorids, Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid selbst unter Anwendung doppelter Gehäuse unmöglich war. Es wurde darum für diesen Zweck eine besondere Wage construirt. Bei dieser Wage stehen Balken, Schalen und Arretirung unter einer absolut dichten Glasglocke, welche durch viele Schalen mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen trocken gehalten wird. Die Bedienung der Wage wird dadurch möglich, dass man durch einen in die Wage geblasenen völlig trocknen Luftstrom verhindert, dass durch die zur Bedienung angebrachte möglichst kleine Oeffnung feuchte Luft von aussen eindringe, indem der trockne Luftstrom durch sein Ausfliessen die äussere feuchte Luft verdrängt.

Die benützte Wage ist in Fig. 3 abgebildet und in der Erklärung ausführlich beschrieben.

Die Wägung wurde so ausgeführt, dass der bedeckte Tiegel mit einer geeigneten Zange rasch in eine, in dem rechten angenieteten Gefäss befindliche, Zange gesetzt wurde, worauf die Glocke mit Phosphorsäureanhydrid rasch wieder aufgesetzt wurde. Natürlich wurde während dieser Operationen ein Luftstrom durch den Apparat geblasen.

Um zu untersuchen wie gut die Austrocknung der Wage gelungen sei, wurde ein mit wasserfreiem Kobaltchlorür beschickter Tiegel, genau tarirt, 2 Tage unter der Glasglocke der Wage stehen gelassen. Er nahm während dieser Zeit um 0,5 mgr. an Gewicht zu.

Auch bei den Operationen des Hineinsetzens des Tiegels in die Wage wurde eine geringe Wasseraufnahme nicht ganz vermieden. Ein Herausnehmen des Tiegels aus der Wage und wieder Hineinsetzen verursachte eine Gewichtszunahme von 0,3 mgr.

Man sieht, dass trotz aller Vorsichtsmassregeln die völlig exacte Wägung des Kobaltchlorürs nicht gelang. Die geringe Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes erklärt zur

Genüge das bei der Wägungsmethode gefundene etwas niedrigere Atomgewicht des Kobalts.

Da man genöthigt war, den eisernen Ring der trocknen Wage mit Quecksilber zu dichten, so konnten die vergoldeten Gewichte des bei Gelegenheit der Oxydulmethode geprüften Gewichtssatzes nicht benutzt werden. Der hierbei benutzte Satz aus Argentan und Aluminium ergab keine so günstige Correctionstabelle, wie die des vergoldeten Gewichtssatzes. Dennoch waren die darin vorkommenden Fehler so gering, dass sie gegenüber den Versuchsfehlern völlig verschwinden.

Das gewogene Kobaltchlorür wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem geringen Ueberschuss von Silbernitrat gefällt. Bei dem Auswaschen wurde jedesmal gut umgerührt und möglichst vollständig dekantirt, um mit einer möglichst geringen Menge Waschwasser ein vollständiges Auswaschen zu erreichen.

Da die unterdessen veröffentlichte Arbeit von F. Kohlrausch[1]) ein bedeutendes Anwachsen der Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Temperatur ergab, wurden die Waschwässer gesammelt und nach dem Absitzen noch einmal durch ein kleines Filter kalt filtrirt. Das hierbei noch erhaltene Chlorsilber wurde nach dem Verbrennen des Filters als Silber gewogen und dem früher erhaltenen Chlorsilber hinzugerechnet.

Das dabei erhaltene Filtrat war nie absolut blank, sodass darin gewiss noch sehr geringe Mengen von Chlorsilber suspendirt waren.

Für das Filtrat wurde noch (nach Kohlrausch) das gelöste Chlorsilber berechnet, und die hierfür erhaltene Zahl hinter der ersten auf nächster Seite vermerkt.

Bei der letzten Bestimmung wurde das Verfahren etwas modificirt. Man fällte wie gewöhnlich das Chlorsilber kalt, erhitzte es dann stundenlang auf dem Wasser-

[1]) Wiedemanns Annalen **50.** 127.

bade, bis es das characteristische pulvrige Aussehen gewonnen hatte, liess aber dann vor dem Filtriren vollständig abkühlen. Ausserdem wurde bei dieser Bestimmung das Silbernitrat höchst verdünnt zugegeben, um ein Einschliessen von Silbernitrat vollständig zu vermeiden. Bei dem Zusammengiessen der klaren Filtrate trübte sich die Lösung wieder ganz schwach. Es wurde darum die Summe der Waschwässer in einem staubfreien Raum in einer Porzellanschale auf etwa 30 cc. eingeengt und durch ein sehr kleines Filter nach dem Erkalten nochmals filtrirt. Man erhielt hierbei 0,3 mgr. Silber, entsprechend 0,4 mgr. Chlorsilber; dies war genau die Menge die man für die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesem Theile des Filtrats in Anrechnung gebracht hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die für das gelöste Chlorsilber angebrachte Correction wegen der in dem Filtrat vorhandenen geringen Mengen von Silbernitrat etwas zu hoch ist und den durch die Trübung hervorgebrachten Fehler schon mit einschliesst.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

No.	Fraction	Angewandtes Co	Aufgenommenes Cl	Atomgewicht a. d. Co Cl₂-Wägung	Erhaltenes Ag Cl	Atomgewicht aus Ag Cl (ohne Corr.)	Atomgewicht aus Ag Cl (mit Corr.)
1	0 a)	0,7010	0,8453	58,66	—	—	—
2	b)	0,3138	0,3793	[58,52]	—		
3	c)	0,2949	0,3562	58,57	1,4340	58,828	58,770
4	3 a)	0,4691	0,5657	58,66	2,2812	58,825	58,799
5	b)	0,5818	0,7026	58,58	2,8303	58,803	58,780
6	9 a)	0,5763	0,6947	58,68	—	—	—
7	b)	0,5096	0,6142	58,69	2,4813	58,750	58,731
			Mittelwerthe:	58,64		58,801	58,770

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit einander, so zeigt sich, dass die Bestimmungen durch Wägung des

Chlorürs ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht geben, als das nach der Methode der Silberchloridwägung erhaltene ist.

Man wird nicht zaudern, als Grund dieser Verschiedenheit die geringe Wassermenge anzusprechen, welche das wasserfreie Chlorid bei den verschiedenen Operationen aufgenommen hat.

Um sich zu vergewissern, dass der Fehler nicht darin liege, dass das Kobalt bei der Temperatur von 195° noch kleine Wassermengen halte, die sich möglicherweise bei höherer Temperatur beseitigen liessen, so wurde bei dem letzten Versuche das Kobalt bis auf 250° im Salzsäurestrome nochmals erhitzt, ohne dass die Gewichtsabnahme mehr als 0,1 mgr. betragen hätte.

Ad. 2) Der eingeklammerte Werth ist bei Berechnung des Mittelwerthes vernachlässigt worden, weil beim Eindampfen im Salzsäurestrom eine sichtbare Verunreinigung des Tiegeldeckels stattgefunden hatte.

Am Schlusse dieser Arbeit wurde der benutzte Gewichtssatz, dessen Prüfung am Anfange dieser Arbeit schon erwähnt wurde, und welcher von Zeit zu Zeit durch Vergleichung der häufiger gebrauchten Stücke controlirt worden war, einer neuen Prüfung unterzogen. Es stellte sich hierbei heraus, dass sich die grössern Gewichte um beträchtliches [1]) verändert hatten, während die kleineren von 2 gr. abwärts bis auf einige hundertstel Milligramme constant geblieben waren. Die Aenderung der grösseren Stücke ist ohne Belang, da sie ausschliesslich als Tara benutzt worden waren, während die der kleineren zu gering ist, um die Resultate irgendwie zu ändern.

Dieses Ergebniss zeigt nur, wie wenig man sich auf anfänglich äusserst genaue Gewichtssätze verlassen darf, wenn man sie (auch bei noch so schonendem Gebrauch) längere Zeit benutzt hat.

---

[1]) Bei einem Gewicht erreichte die Differenz sogar den Werth von 0,5 mgr.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Methode der Wägung von Oxydul und Metall.

1) Co = 58,843
2) Co = 58,912
3) Co = 58,788

Mittel 58,848

II. Methode der Wägung des Kobaltchlorürs und Metalls.

1) Co = 58,66
2) Co = 58,57
3) Co = 58,66
4) Co = 58,58
5) Co = 58,68
6) Co = 58,69

Co = 58,64

III. Methode der Wägung des Metalls und Silberchlorids.

Ohne Correction:		Mit Correction des im Waschwasser gelösten Ag Cl	
1) Co = 58,828			1) Co = 58,770
2) Co = 58,825			2) Co = 58,799
3) Co = 58,803			3) Co = 58,780
4) Co = 58,750			4) Co = 58,731
Mittel	58,801	Mittel Co =	58,770

Sämmtliche Resultate sind auf die Atomgewichte:

O = 15,96
Cl = 35,37
Ag = 107,66

berechnet.

Sämmtliche Wägungen wurden im lufterfüllten Raum ausgeführt.

Die Correction (gültig für einen Barometerstand von 740—770 mm. Hg und die Temperaturen 13°—26° auf 10 % des Correctionswerthes würde betragen:

— 0,00037 (± 0,00004 approx.) für die *Sauerstoffmethode.*

Dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichts um 0,022 (± 0,002 approx.)

— 0,00052 (± 0,00005 approx.) für die *Chlorürwägungsmethode.*
Dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichts um 0,031 (± 0,003 approx.)

— 0,00009 (± 0,00001 approx.) für die *Chlorsilbermethode.*
Dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichts um 0,005 (± 0,0005 approx.)

Die Mittelwerthe werden unter der Anwendung der Correction folgende:

1) Methode der Wägung von Oxydul und Metall
Co = 58.826.

2) Methode der Wägung des Metalls und Chlorürs
Co = 58.61.

3) Methode der Wägung des Metalls und Silberchlorids
a. Ohne Correction für das gelöste Chlorsilber:
Co = 58.796.
b. Mit dieser Correction:
Co = 58.765.

Vergleicht man hiermit die bisher gefundenen sichreren Zahlen für das Atomgewicht des Kobalts:

Russel	58,59
Lee	58,97 («Ostwald» für O = 16 Co = 59,12).
Zimmermann	58,74
Winkler	59,67

so fällt vor Allem die grosse Uebereinstimmung mit dem von Zimmermann gefundenen Werthe auf, während die Zahlen von Russel und Lee annähernd gleich viel nach verschiedenen Seiten abweichen.

Der hohe Winkler'sche Werth ist mit meinen Resultaten völlig unvereinbar.

Nach diesen Untersuchungen erscheint es mir nicht zweifelhaft, dass ein der Zahl 58,75 naheliegender Werth mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Atomgewichte des Kobalts entspricht.

Aus meinen Untersuchungen ergiebt sich als wahrscheinlichster Werth:

$$Co = 58{,}765.$$

Dresden, den 15. December 1894.

«Es muss noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass diese Arbeit schon Anfang December 1894 abgeschlossen und am 15. December 1894 der philosophischen Fakultät der Universität Basel eingereicht wurde. Es konnten darum die späteren Arbeiten von Winkler[1]) keine Berücksichtigung finden.»

Basel, den 4. Juli 1895.

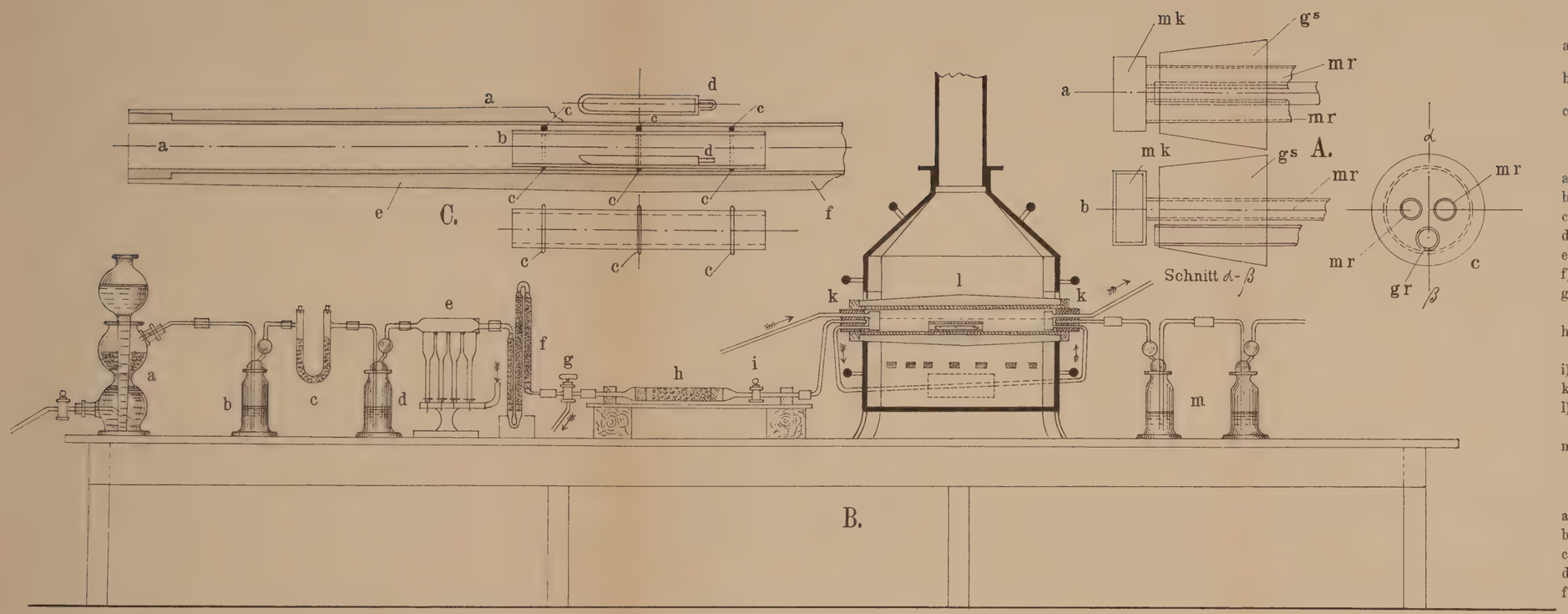
Vorstehende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Hempel, gestatte ich mir für die Unterstützung meiner Arbeit durch praktische Rathschläge und bereitwillige Ueberlassung der nöthigen Apparate und Räumlichkeiten meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Winkler, Ztschr. f. anorg. Chemie, Bd. **8**. 11.
Winkler, Ztschr. f. anorg. Chemie, Bd. **8**. 291.

Fig. 1.



Erklärungen zu Fig. 1.

Reductionsapparat.

A. Durch Wasser gekühlter Gummistopfen.

a) Seitenansicht
b) Schnitt α—β
c) Vorderansicht

gs. Gummistopfen (3 mal durchbohrt).
mk. Hohle Messingkapsel zur Aufnahme des Kühlwassers.
mr. Messingröhren zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers.
gr. Glasröhren für den Wasserstoff.

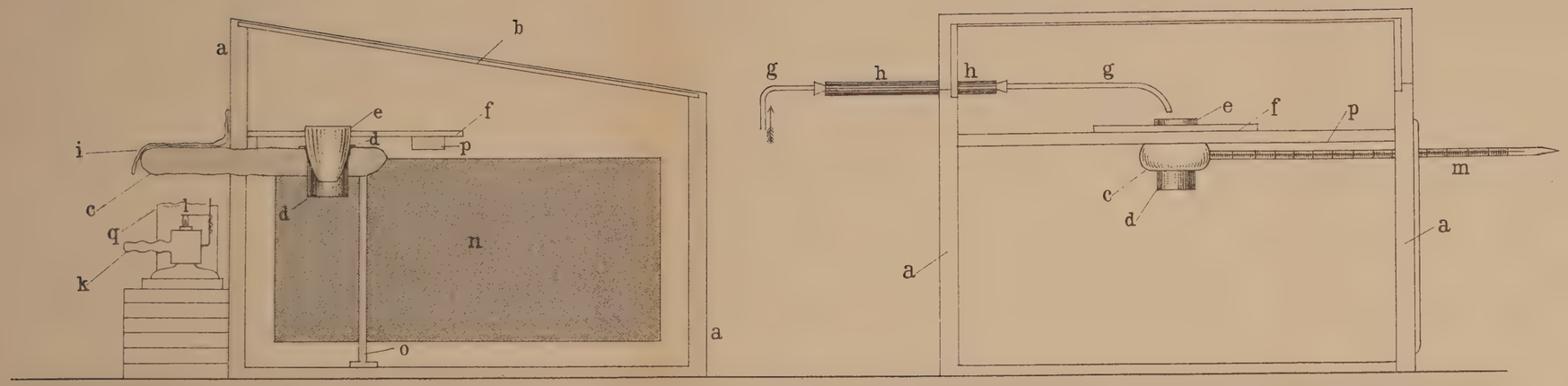
B. Gesammtansicht des Reductionsapparates.

a) Wasserstoffkipp.
b) Waschflasche mit Natronlauge.
c) U-Rohr mit Bimsstein und Silbernitrat.
d) Waschflasche mit Schwefelsäure.
e) Mit Kupfer gefülltes Glasrohr.
f) Trockenapparat mit Kalihydrat und Chlorcalcium.
g) Dreiweghahn (um beim Füllen des Apparates mit Wasserstoff das Phosphorsäureanhydrid zu schonen).
h) Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. (Aus Raumersparniss zu nahe an den Ofen gezeichnet. In Wirklichkeit ca. 2 m Abstand.)
i) Absperrhahn.
k) Gekühlte Stopfen (vergl. I A).
l) Porzellanrohr mit Schiffchen (der Deutlichkeit halber zu dick gezeichnet).
m) Waschflaschen mit Schwefelsäure (um Eindringen von Wasserdampf aus der Luft zu verhüten).

C) Porzellanrohr mit Schiffchen.

a) Porzellanrohr (äusseres).
b) Unglasirtes Porzellanrohr (inneres).
c) Die das Anbacken verhindernden Platinschleifen.
d) Schiffchen.
f) Lehmbeschlag des Porzellanrohrs.

Fig. 2.

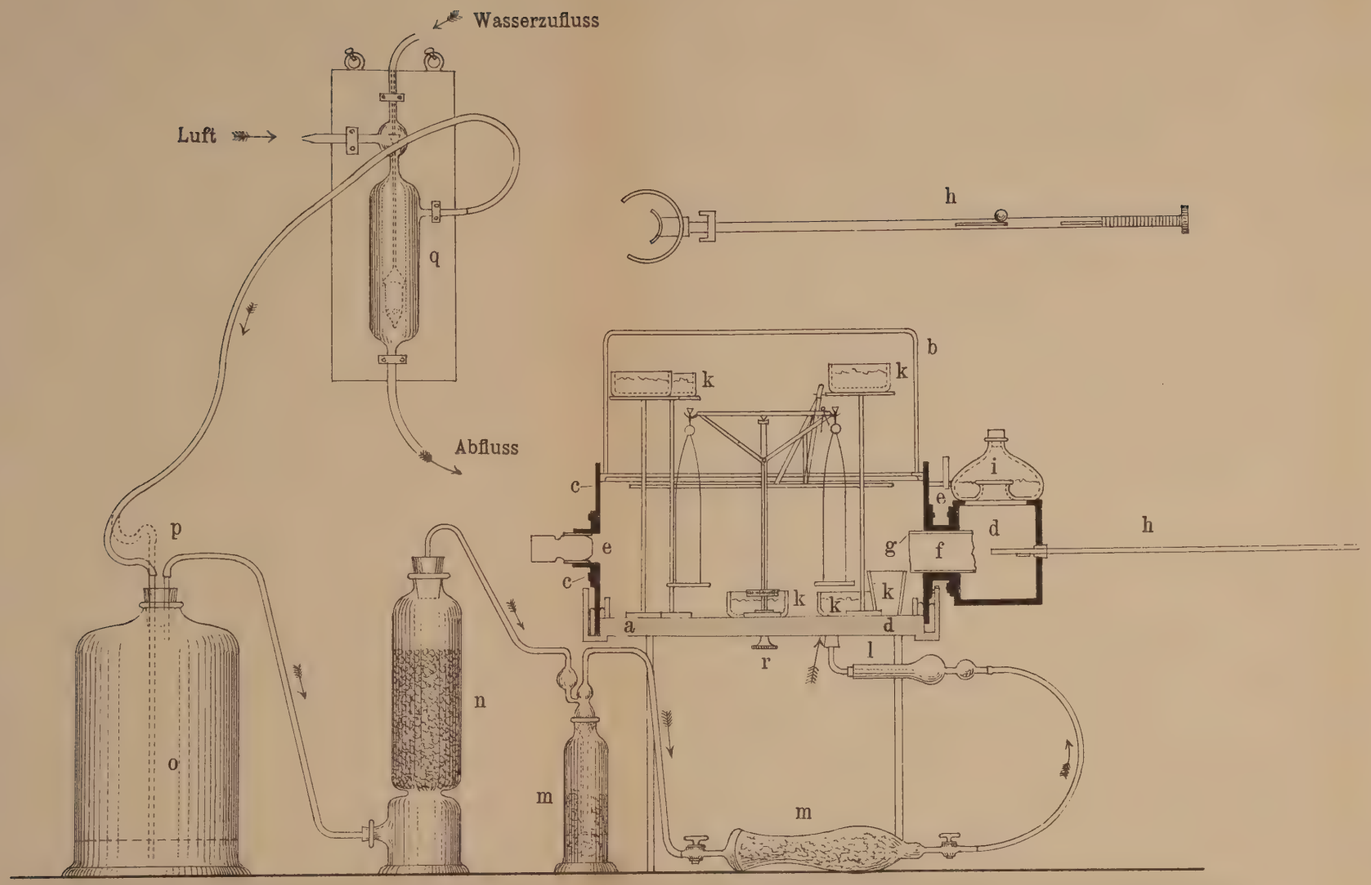


Erklärungen zu Fig. 2.

Eindampfapparat für das Kobaltchlorür.

a) Holzkasten.
b) Glasplatte.
c) Kupferbarren mit der Bohrung zur Aufnahme des Tiegels.
d) Platinauskleidung der Bohrung.
e) Platintiegel mit dem Chlorür.
f) Glasplatte mit Bohrung für den Tiegel.
g) Zuleitungsrohr für die trockne Luft.
h) Watterohr zur Filtration der Luft.
i) Asbestumkleidung des Kupferbarrens.
k) Mikrobrenner zum Erhitzen des Barren.
l) Flammenmass für den Brenner, um constante Temperatur halten zu können.
m) Thermometer.
n) Oeffnung für die abziehenden Dämpfe.
o) Stütze für den Kupferbarren.
p) Stütze für die Glasplatte.
q) Schutzglas für die Flamme.

Fig. 3.

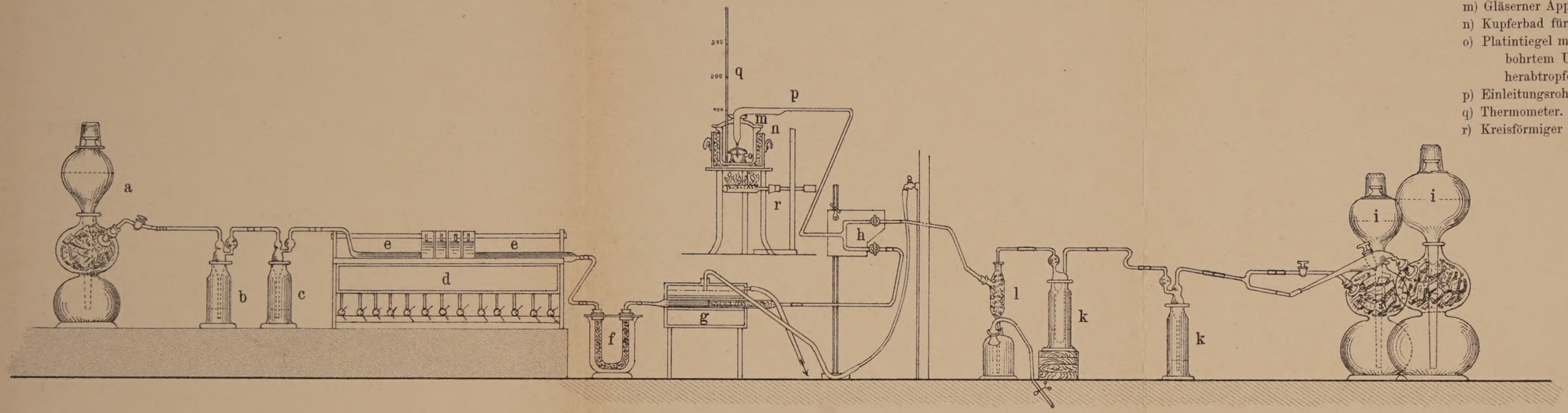


Erklärungen zu Fig. 3.

Trockne Wage.

a) Gusseiserne Grundplatte.
b) Glasglocke.
c) Schmiedeeiserne Fassung der Glasglocke.
d) Raum zur Aufnahme des Tiegels.
e) Oeffnung zum Einführen der Gewichte.
f) Oeffnung zum Einführen des Tiegels.
g) Kupferauskleidung für das Einführungsrohr.
h) Zange für den Tiegel.
i) Glocke mit Phosphorsäureanhydrid.
k) Schalen mit Phosphorsäureanhydrid.
l) Watterohr zum Filtriren der eingeblasenen Luft.
m) Gefässe mit Phosphorsäureanhydrid.
n) Trockenthurm mit Chlorcalcium.
o) Flasche mit Schwefelsäure.
p) Bewegliches Rohr (um beim Nichtgebrauch des Gebläses Verbindung der Wage mit der äussern Luft herzustellen).
q) Gebläse.
r) Arreturschraube.

Fig. 4.



Erklärungen zu Fig. 4.

Apparat zur Herstellung des wasserfreien Chlorürs.

a) Kohlensäure-Kipp.
b) Waschflasche mit Natriumbicarbonat.
c) Waschflasche mit Schwefelsäure.
d) Verbrennungsofen.
e) Rohr mit kleinkörnigem metallischem Kupfer.
f) Trockenröhre mit Chlorcalcium.
g) Phosphorsäureanhydrid- und Watterohr (wegen der Nähe an dem Brenner durch Wasser gekühlt).
h) T-Stück mit zwei Hähnen.
i) Kipps für Salzsäure.
k) Waschflaschen mit selbst concentrirter Schwefelsäure.
l) Trockenthurm mit selbst concentrirter Schwefelsäure.
m) Gläserner Apparat zur Aufnahme des Platintiegels mit dem Chlorür.
n) Kupferbad für den Apparat m.
o) Platintiegel mit dem durchbohrten Deckel und darübergelegtem durchbohrtem Uhrglase, zum Schutze des Tiegels gegen vom Deckel herabtropfende Salzsäure.
p) Einleitungsrohr für Salzsäure und Kohlensäure.
q) Thermometer.
r) Kreisförmiger Brenner zum Erhitzen des Kupferbades.